

單分子膜과 累積膜의 製法과 應用

Preparation and Applications of Langmuir-Blodgett Membranes

조의환* · 김청수* · 김기채*

1. 序 論

최근에 분자의 조직화에 대한 관심이 높아지고 있다. 분자가 집합하여 특정한 會合形態를 형성하면 개개의 분자에는 없는 特異한 기능을 갖게되며, 이런 현상은 生體系에서 볼 수 있다. 이러한 계의 인공적 합성은 특정한 유기체에 기능성을 갖는 분자를 임의로 원하는 위치에 배열할 수 있을 때 가능하며 이러한 微細환경을 부여할 수 있는 방법으로써 단분자막과 누적막^{1,2} 미셀(micelle)³⁻⁵, 지질이중층⁶⁻⁸, 베시클(vesicle)⁹ 마이크로에멀전⁵ 등을 이용할 수 있다.

단분자막과 누적막에 대한 초기 연구는 주로 계면현상과 막형태에 관한 것이었으나 1960년대 후반 H. Kuhn 그룹에 의하여 장쇄지방산의 누적막에 시아닌염료를 도입하여 생체내에서 일어나는 전자, 에너지 이동에 대한 연구가 발표된 이후 태양에너지의 전환 및 저장, 에너지터널 효과⁹⁻¹², 중합반응¹³⁻¹⁶, 초박막^{16,17}에 대한 연구가 계속되고 있으며, 대규모집적회로(VLSI)¹⁸, 포토레지스트¹⁹, 센서, 감광재료등과 같은 전자재료의 기능소자로서의 이용가능성에 대한 연구도 진행되고 있다.

本稿에서는 단분자막과 누적막을 만드는 방법과 특성, 막에서의 전자의 이동 및 중합반응에 대하여 소개하고자 한다.

2. 단분자막과 누적막의 제작

단분자막과 누적막은 疎水基인 장쇄탄화수소(탄소수 12이상)에 적당한 親水基인 兩親媒性

분자로 구성되어 있으며 물과 공기의 계면에서 소수기는 공기로 친수기는 수면으로 향함으로서 친수기와 소수기의 규칙적인 배열을 갖는 단분자막을 만들 수 있으며, 단분자막을 적당한 고체표면으로 이동시켜 임의의 층수로 누적시키면 누적막이 된다. 이러한 방법으로 만든 막을 Langmuir-Blodgett(LB) 막이라 부르며 LB 막은 Langmuir Film Balance를 이용하여 만들며 그 과정은 아래와 같다¹⁸⁻²⁰.

농도를 알고 있는 용액을 물표면 위로 한방울씩 떨어뜨린 후, 용매를 완전히 증발시킨 다음, 단분자막을 형성하도록 유동장벽(sliding barrier)으로 압력을 가한다. 그다음 물의 표면압을 일정하게 유지하면서 판을 한쪽 방향으로만 움직이면 단분자막을 얻을 수 있고, 연속적으로 상하로 움직이면 누적막을 얻을 수 있으며¹⁸, 판의 방향에 따라서 X, Y, Z 막등으로 구분된다. 판이 밑으로 움직이면 친수기가 바깥으로 향하여 머리-꼬리(head-tail) 형태의 X 막이 형성되며 판이 위로 움직이면 소수기가 바깥으로 향하는 꼬리-머리형태의 Z 막이 형성되며 상하로 연속적으로 움직이면 머리-꼬리, 꼬리 형태의 Y 막이 형성된다.

3. LB막의 특성

Langmuir의 단분자 층들은 미세구멍이 없이 층내에서 일정한 배열을 함으로써 초박막을 형성하며 이막들은 라멜라 구조를 갖는 고체로 주로 비활성포화탄화 수소로 구성되어 있으므로 절연체로 이용될 수 있다.

*한국과학기술원 화학과(Iwhan Cho, Chung Soo Kim, and Gi-Chae Kim, Dept. of Chemistry, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Seoul 131, Korea)

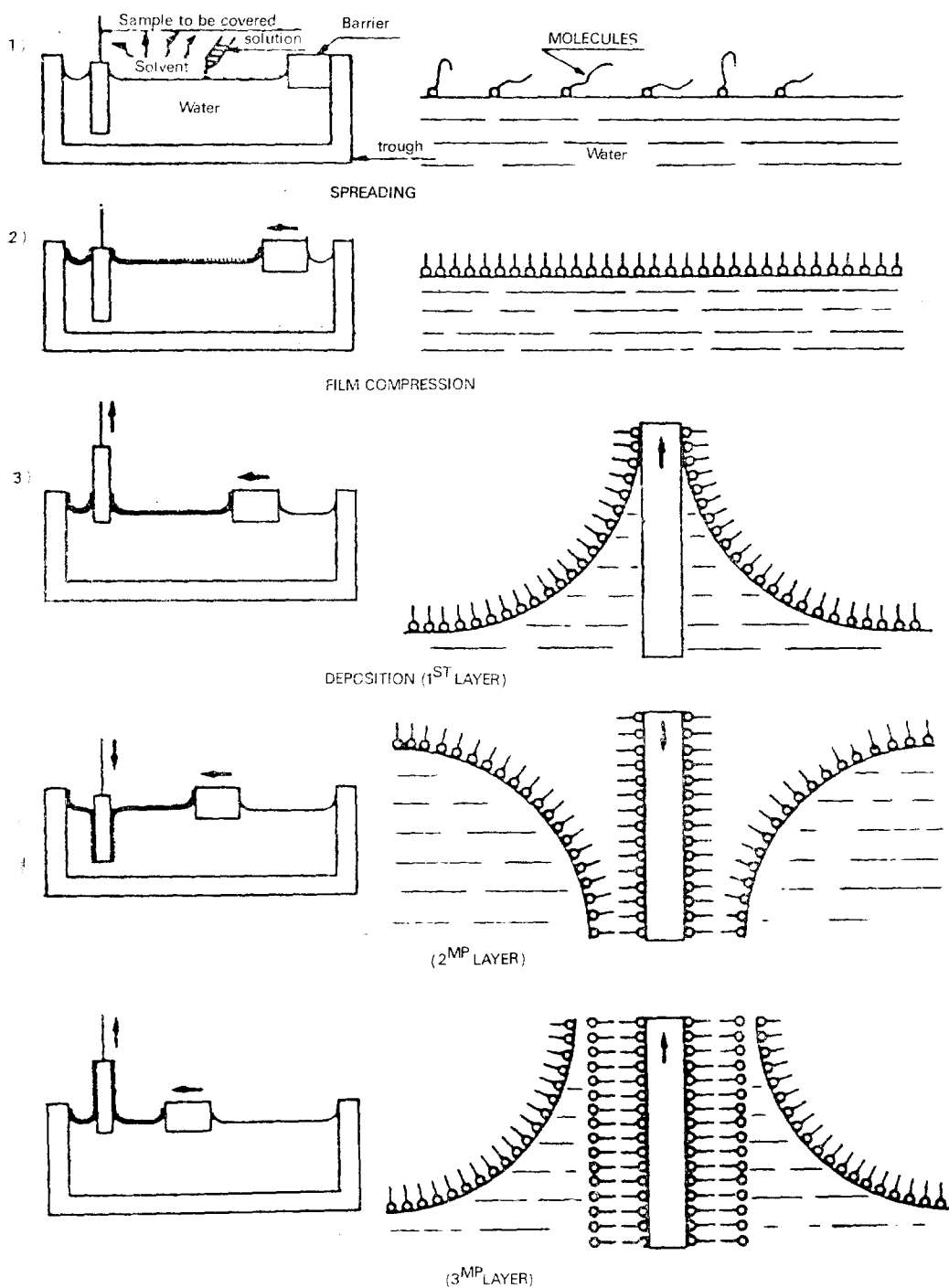


Fig. 1. Successive steps in monolayer formation and deposition. Structure of the film obtained is shown at the bottom.

단분자막을 형성하는 분자들은 물의 표면장력을 감소시키며, 상전위도 일어난다. 이와 같은

상전위는 표면장력—분자당 차지하는 면적의 평형도표로 알 수 있다²¹.

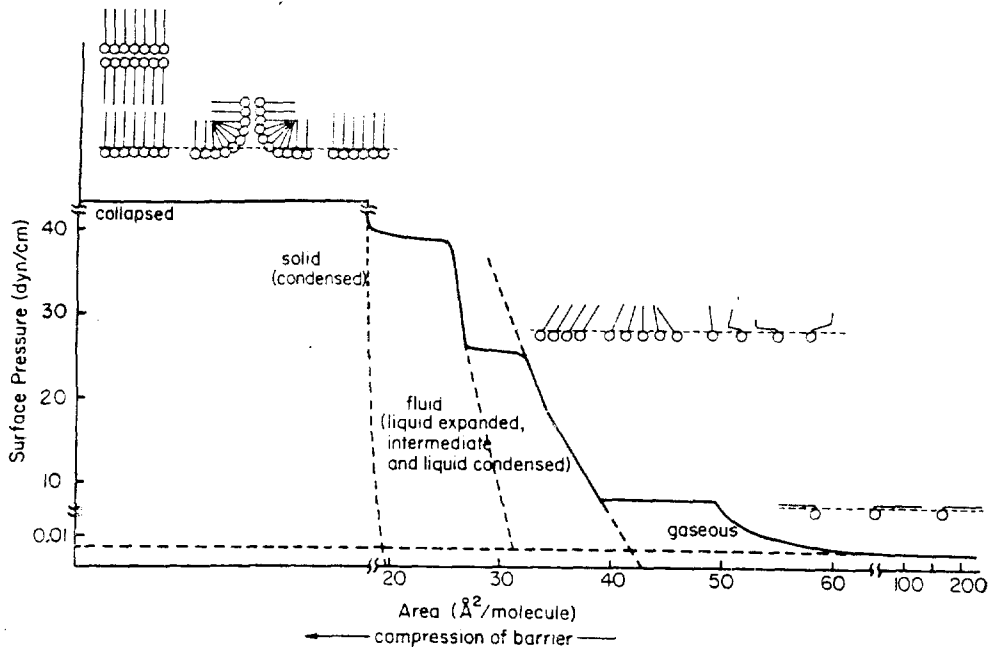


Fig. 2. Schematic representation of a surface pressure-surface area isotherm.

Fig. 2에서 알 수 있듯이 기체상태에서는 각분자들이 차지할 수 있는 면적은 거의 무한대이므로 대개의 분자들은 수면에 누운 상태로 존재하고, 이때는 항상 일정한 쌍극자모멘트를 갖게 된다. 그리고 표면적이 증가함에 따라 표면압력은 기하급수적으로 감소하게 된다. 기체상태를 압축하면 액체상태가 되며, 표면압력은 현저하게 증가하게 된다. 액체상태는 팽창액체와 농축액체로 구분되나 자세한 구조는 거의 알려져 있지 않다. 액체상태에서 압력을 가하면 분자들이 촘촘히 상이게 되어 고체상태가 되며, 이때는 수면에 대하여 일정한 각도 또는 수직하게 배열하게 된다. 고체상태에서 압력을 더 가하게 되면 단분자막이 붕괴되면서 누적막이 형성되기 시작하는데 이때의 압력을 충돌압력(collapse pressure)이라 부른다.

4. 전자를 갖는 기능성막

생체계에서는 엽록체 중의 클로로필(chlorophyll), 각막의 레티날(retinal) 등의 양친매성 염료가 층상조직체를 형성하여 광합성, 시각의 기능에 중요한 역할을 하고 있다. 생체내의 이

같은 현상과 유사한 인공 기능성막은 LB법을 이용하여 양친매성 염료를 적절하게 제어된 상태로 막에 고정시킴으로써 합성할 수 있으며 합성된 막은 에너지나 전자의 변환기능소자로서 이용할 수 있다.

물과 공기의 계면에서 매트릭스 분자와 장쇄 탄화수소기를 갖는 염료의 종류 및 생성조건에 따라 단분자막의 형태는 다르게 된다. 아라키도닉산(arachidonic acid)에 녹아있는 염료는 단분자막을 형성하나 (Fig.3(a)), 옥타데실아민에서는 상분리 현상이 일어나며 (Fig.3. (b)), 옥타데칸에서는 염료와 탄화수소가 엇갈린 균일한 단분자막이 형성된다²¹ (Fig.3. (c)). 또한 아라키도닉산에 염료종류가 바뀌게 되면, 상분리 현상이 일어나 (Fig.3. (d)) 이때 헥사데칸을 분산용액에 혼합시켜 사용하면 혼성 단분자막을 얻을 수 있다²¹(Fig.3. (e)).

단분자막의 배열상태는 전자받게 (electron acceptor)가 배열된 층에서 형광성 염료의 형광이 부분적으로 사라지는 현상으로 확인할 수 있으며^{11,12}, H. Kuhn은 이 현상을 이용하여 전자이동 현상을 설명하였다²³.

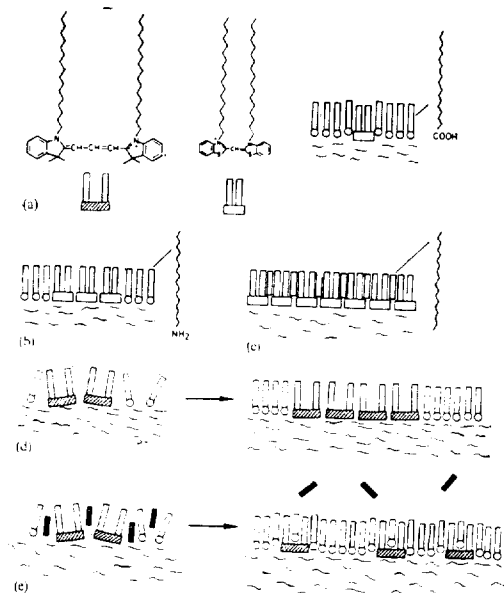


Fig. 3. Dye with hydrocarbon substituents and matrix molecules on a water surface; (a) mixed layer of dye and arachidic acid; (b) islands of dye surrounded by octadecylamine; (c) octadecane filling gaps between hydrocarbon substituents of the dye; (d) islands of dye surrounded by arachidic acid; (e) mixed layer of dye and arachidic acid obtained by solubilization with hexadecane with later evaporates.

Fig. 4에서 알 수 있듯이 발색단 A가 S로부터 $50\text{\AA}$ 이상 떨어져 있으면 (section 2), S가勵起되어 형광을 내나 $50\text{\AA}$ 정도에 있게 되면 (section 1), A가 S로부터 전자를 받아 증감

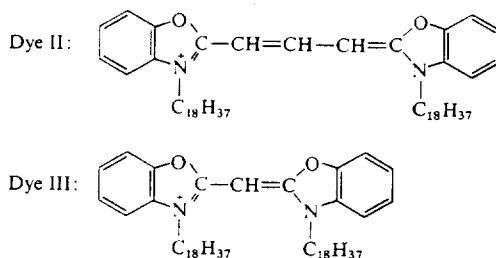
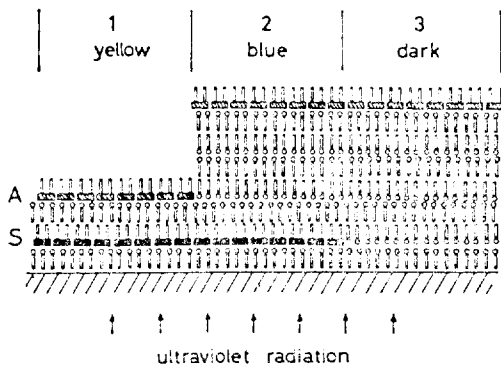


Fig. 4. Energy transfer between dye monolayers. Cross section of a glass slide with monolayers of S(dyeIII and arachidate) and A(dye II and arachidate), illuminated with ultraviolet radiation, which is absorbed by S. Section 1(layers of chromophores S and A at $50\text{\AA}$ distance): energy transfer from S to A, yellow fluorescence of A. Section 2(S and A at $150\text{\AA}$ distance): no energy transfer, blue fluorescence of S. Section 3(S absent): no fluorescence.

되어 형광을 내게되며, 단분자층에 발색단이 없으면 section 3) 형광현상은 나타나지 않는다. 그리고 누적층내의 층과 층사이의 거리는 Förster의 에너지 이동식으로 구할 수 있다.

LB막에 수직으로 배열될 수 있는 사슬형태의

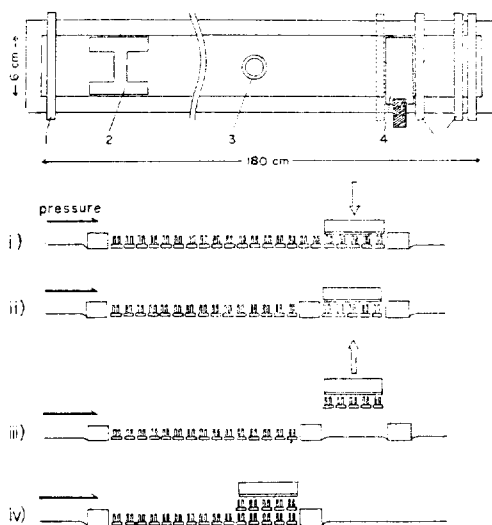


Fig. 5. Horizontal lifting method for transferring monolayers onto a solid plate; 1, glass barrier; 2, floating barrier of Teflon; 3, glass dish available for monolayer spreading; 4, solid plate.

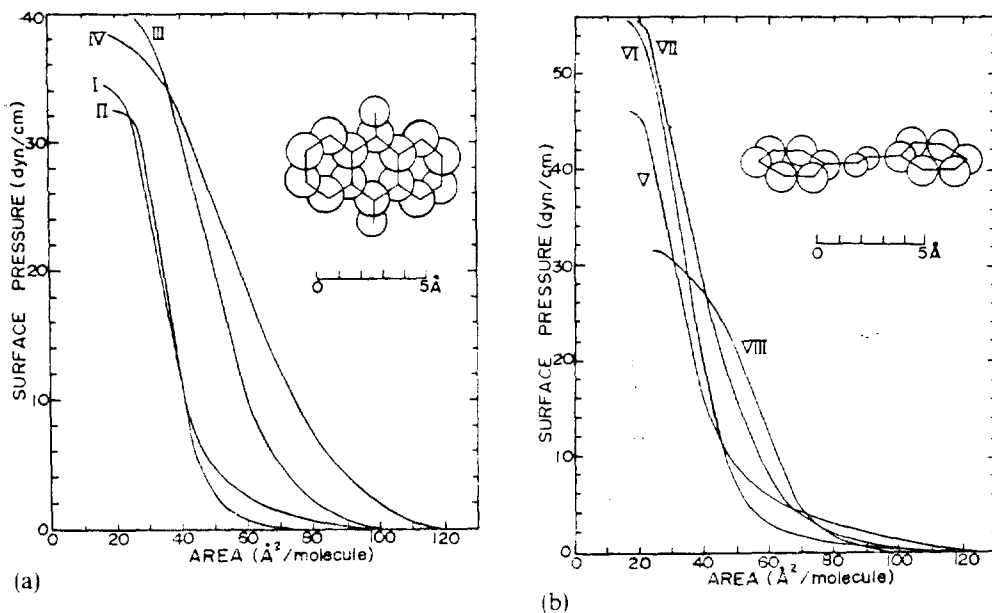


Fig. 6. Surface pressure-area isotherms for (a)anthraquinone and (b) azobenzene dyes with two stearyl amino groups at different positions.

π 전자계를 가지고 있는 염료는 빛에 의하여 여기되었을 때 인접된 π 전자계에 전자를 이동시킴으로써 전자펌프의 역할을 할 수 있다^{24,25}.

Nakahara는 안트라퀴논 및 아조벤젠의 장쇄 유도체에 LB법 대신 수평부착법(horizontal lifting method)를 이용하여 장쇄치환기의 위치나 갯수 및 발색단의 배열상태를 조절하여 표면압력-분자당 면적의 평형 도표를 작성하여 전자, 너지 이동현상을 설명하였다^{26,27}.

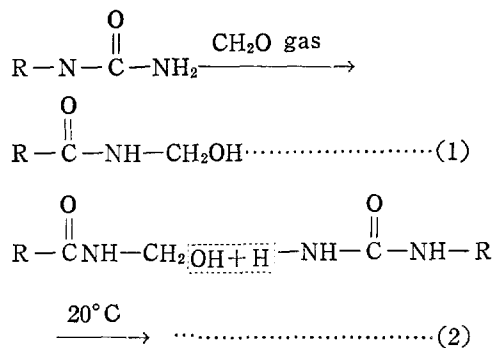
또한 아조벤젠 또는 스틸벤의 유도체의 LB막에 자외선을 조사하면 시스→트랜스이성화 반응이 선택적으로 일어나는 현상도 발견하였다^{26,27}.

5. LB막을 이용한 중합반응

5-1. 축중합

LB막에서 아미노산에스테르와 옥타데실 우레아 포르말데히드는 축중합이 일어나며 중합속도도 매우 빠르다. 생성된 중합체는 입체구조가 규칙적이다. 그리신(glucine)이나 알라닌(alanine)의 장쇄에스테르는 고체상태로는 중합이 일어나지 않으나 LB막에서는 상온에서도 촉매없이 중

합이 일어나며 속도도 빠르다²⁸. 그리고 중합은 용액의 pH에 영향을 받으며 pH가 6~8이면 중합이 일어나나 pH가 11이상되면 가수분해가 일어난다²⁹. 그리신의 헥사테실에스테르는 Y 누적막을 형성하며, 중합은 층사이 및 층내에서 일어나며 중합체는 나이론 2가 되나 서로 상이한 형태를 갖게된다²⁹. 옥타데실우레아는 Y 누적막을 형성하며 형성된 누적막에 포르말린가스를 확산시키면 다음과 같은 메커니즘으로 중합이 진행된다.



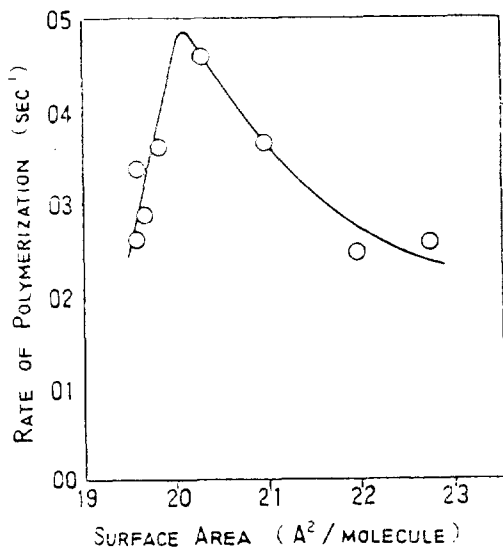


Fig. 9. Rate of polymerization of ODA monolayers at the nitrogen-water interface as a function of molecular area.

로 분자의 단면적과 일치하지 않는다.

그리고 OMA는 단분자막을 형성하면 불안정하나, 생성된 중합체는 안정성이 증가한 투명한 시트상태로 얻을 수 있다^{32,33}.

b) 소수기에 비닐기를 갖는 분자

일반적으로 비닐기를 갖는 분자는 빛을 받으면 라디칼중합을 하나 소수기에 비닐기를 갖는 분자는 전자비임을 조사하면 이온중합을 한다²³. 그리고 2차원적으로 균일하게 중합이 진행되어 좋은 품질의 초박막을 얻을 수 있다. 종래의 레지스트는 막의 두께가 $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ 정도로서 분해능에 제약을 받았으나 ω -트리코젠닉산을 15층 누적한 막에 전자비임을 조사하면 $600 \text{ \AA}$ 두께의 초박막을 얻을 수 있으며, 이러한 누적막은 대규모 집적회로 (VLSI)를 만들기 위한 micro-lithography의 레지스트로 이용할 수 있다⁸.

c) 디아세틸렌기를 갖는 분자

직선형 알킬사슬로 만든 단분자막은 안정성이 떨어지므로 알킬사슬의 중간위치에 삼중결합을 도입하여 자외선을 조사하면 막의 내열성과 강도가 보강된 안정한 단분자막을 만들 수 있다. 이때 중합의 진행은 붉은오렌지 색이 나타나는 것으로 확인할 수 있다²³.

Fig. 10에서 n 의 값이 12, 14, 16인 분자들은 20°C 에서 자외선을 받으면 중합이 일어나며 n 이 10인 분자는 2°C 에서만 중합이 진행되나, n 이 5, 8인 분자는 중합이 일어나지 않는다³⁴. 이

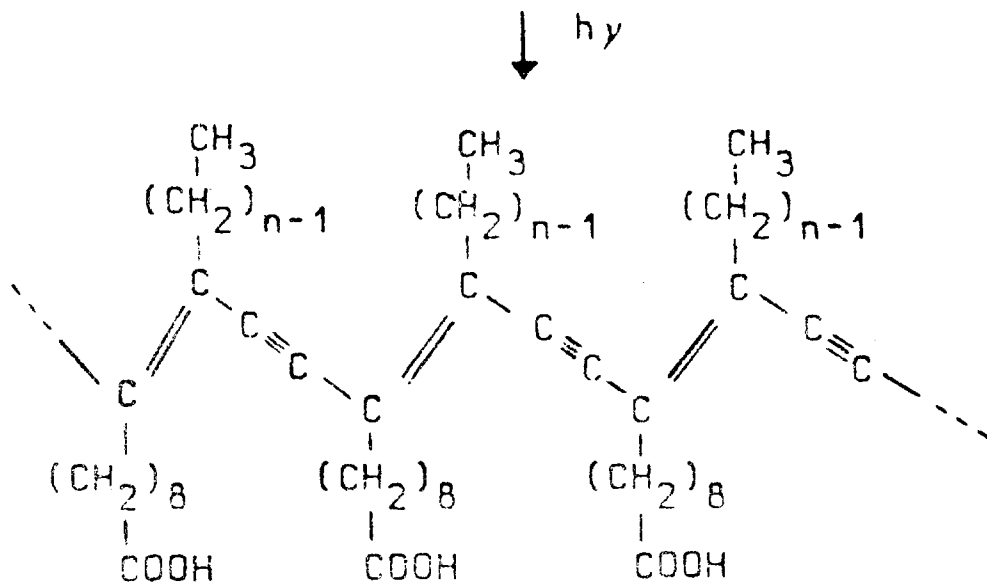


Fig. 10. Photo-polymerization of long chain diynoic acid.

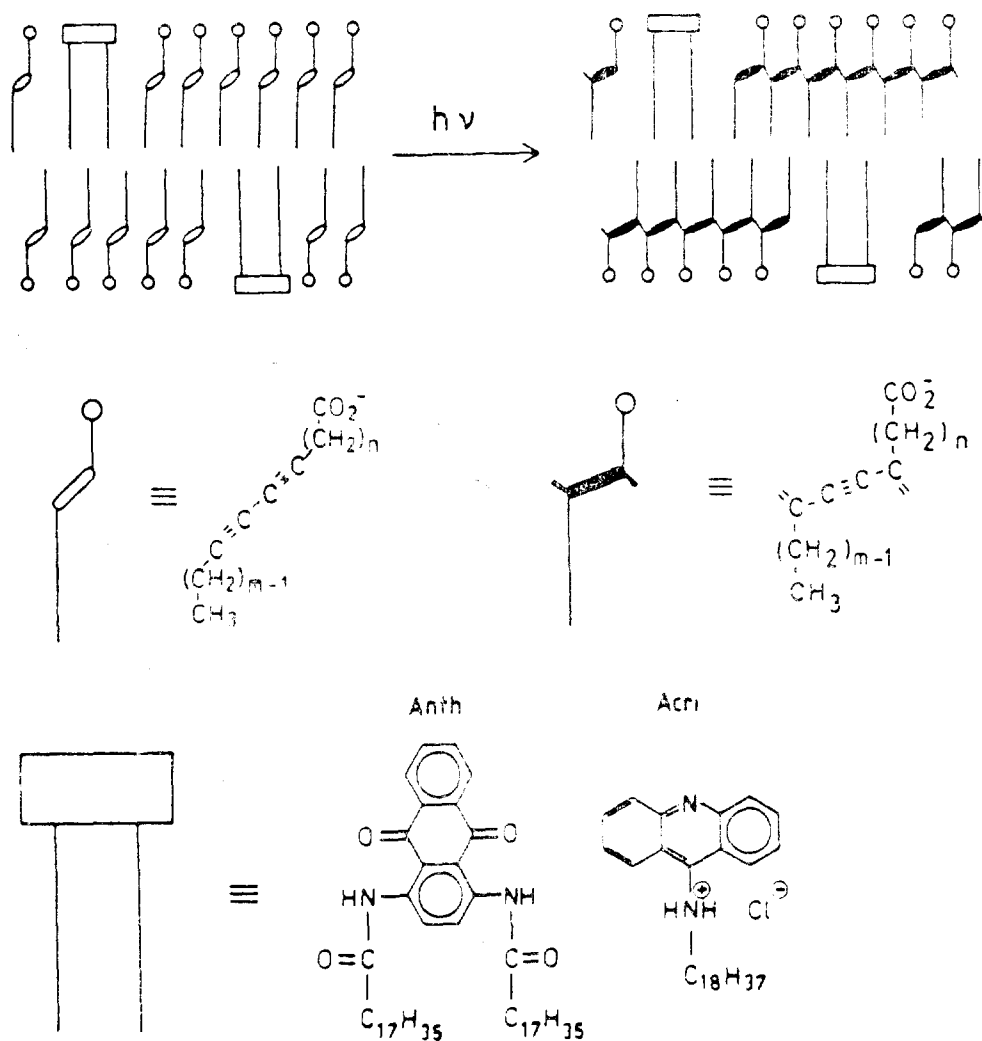


Fig. 11. Structural models of a monomeric and a polymeric bilayer with embedded surface-active anthraquinone(Anth) and acridine(Acridine) dyes. The black bars represent the polydiacetylene π bond system.

경우 분자내에 가시광선에 의하여 분해되는 표면 활성 염료를 도입한 후 가시광선을 조사하면 염료가 증감제 (sensitizer) 역할을 하여 중합이 일어난다. 이때 중합체의 수율은 염료의 농도에 무관하다.

염료로서는 시아닌염료(전자주개)와 안트라킨, 아크리딘(acridine) (전자 받개)를 주로 사용하며 염료가 전자주개로 작용할 때에는 디아세틸렌분자는 라디칼음이온, 전자받개로 작용할

때에는 라디칼양이온이 생성되어 개시제의 역할을 한다³⁵.

앞에서 언급되지 않은 응용분야로서는 장래 지방산의 카드뮴염의 단분자막을 20층 정도 누적시킨 중합막은 고감도 레지스트의 특성 및 비선형 광학효과가 기대되기 때문에 광집적 회로의 도피로 및 광변조 소자로 이용이 검토되고 있다¹⁹. 그리고 고체지지대 위에 극성표면을 만들어 공기중에 있는 물체들을 선택적으로 흡

Donor

Acceptor

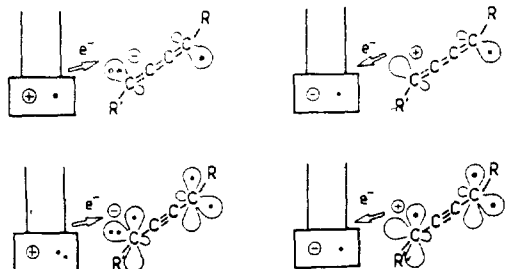


Fig. 12. Reaction scheme showing intermediated states in the sensitization by dyes acting as electron donors or acceptors. Two resonance structures can result in radical or carbene-type reactive states.

착할 수 있는 분자센서의 개발 및 표면반응을 촉진시키는 촉매를 고정하는 방법에 대한 연구도 진행되고 있다³⁹. 디아세틸렌기를 갖는 분자로서 만들어진 중합체는 유연성이 없기 때문에 유동성이 요구되는 생체막에 대한 연구에는 제한된다. 이를 개선하기 위하여 디아세틸렌 대신에 부타디엔 유도체로서 중합하면 유연성이 있는 단분자막 및 누적막을 만들 수 있으므로 생체막의 연구에 이용되고 있다³⁷.

6. 結 論

LB법을 이용한 단분자막과 누적막의 합성은 생체막과 유사한 기능성막, 즉 특정한 기능성기를 임의대로 제어하여 배치한 막을 합성할 수 있는 방법으로써, LB막에서의 전자, 에너지이동과 같은 현상을 이용하면 생체막에서 일어나는 현상을 규명하는 데 많은 기여를 할 수 있다고 생각된다. 그리고 비닐기를 갖고 LB막을 구성하는 분자는 개시제, 자외선이나 전자 비임에 의하여 쉽게 중합이 되며, 생성된 중합체는 VLSI, 포토레지스트, 분자센서와 같은 전자재료의 기능소자로서 이용이 가능하며, 이에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있으며 그성과가 기대된다.

참 고 문 헌

1. G. L. Gaines, Jr., "Insoluble Monolayers at

Liquid-Gas Interface, Interscience, New York, 1966.

2. W. A. Barlow, Ed., *Thin Solid Films*, **63**, 1 (1980).
3. N. J. Turro, M. Gratzel and A. M. Braun *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **19**, 675(1980).
4. P. Fromherz, *Chem. Phys. Lett.*, **73**, 460 (1981).
5. K. L. Mittal, Ed., "Micellization, Solubilization and Microemulsion.", Vol.1 and 2, Plenum Press, New York, 1977.
6. D. Manzerall, *Life Sci. Res. Rep.*, **12**, 41 (1979).
7. T. Kunitake and Y. Okahata, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 549 (1980).
8. J. Fendler, *Acc. Chem. Res.*, **13**, 7 (1980).
9. H. Kuhn and Möbius, *Angew. Chem Int. Ed. Engl.*, **10**, 620(1971).
10. H. Kuhn, *J. Chem. Phys.*, **53**, 101 (1970).
11. D. Möbius, *Phys. Chem.*, **82**, 848 (1978).
12. H. Kuhn, *Thin Solid Films*, **99**, 1(1983).
13. 天海孝, 中原弘雄, 柴崎芳夫, 福田清成, 第26回コロイドおよび界面化学討論會(1973).
14. K. Fukuda, Y. Shibasaki, H. Nakahara, *Proc. 6th Intern. Congr. on surface active substance*, II-1, 273(1973).
15. A. Stephan and T. Fort, *J. Coll. Int. Sci.*, **56**(1), 64 (1976).
16. M. Hatada, M. Nishii, K. Hirota, *Macromolecules*, **8**, 19 (1975).
17. C. Rosilioand, A. Ruau-del-Teixier, *J. Polym. Sci.*, **13**, 2459 (1975).
18. A. Barrand, C. Rosilio and A. Ruau-del-Teixier, *Solid State Technol.*, **22**, 120 (1979).
19. B. Tieke, G. Wegner, D. Naegle, and H. Ringsdorf, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **15**, 764 (1976).
20. K. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1007 (1935).

21. J. H. Fendler, "Membrane mimetic chemistry," A Wiley-Interscience Publication, 1982, chapter 4.
22. J. Sondermann, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **749**, 183 (1971).
23. A. Barraud, C. Rosilio, A. Ruaudel-Teixier *J. Coll. Int. Sci.*, **62**(3), 507 (1977).
24. E. Polymeropoulos, D. Möbius and H. Kuhn, *J. Chem. Phys.*, **68**(8), 3918 (1978).
25. D. Möbius in J. Rabani Ed., "Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy," Part A, The Weizmann Science Press of Israel, 1982.
26. H. Nakahara and K. Fukuda, *Thin Solid Films*, **99**, 45 (1983).
27. H. Nakahara and K. Fukuda, *J. Coll. Int. Sci.*, **69**(1), 24 (1979).
28. Y. Shibasaki, K. Fukuda, *J. Polym. Chem. Ed.*, **17**, 2947 (1979).
29. K. Fukuda, Y. Shibasaki and H. Nakahara *J. Macromolecule Sci. Chem.*, **15**, 999 (1981).
30. J. J. de Jong and J. de Jonge, *Rec. Trav. Chim.*, **72**, 139, 207, 213 (1953).
31. R. Ackermann, O. Inacker, H. Ringsdorf, *Kolloid-Z. Z. Polymere*, **249**, 1118 (1971).
32. N. Beredjick, W. J. Burlant, *J. Polym. Sci.*, **A-1** 8, 2807 (1970).
33. M. Hatado, M. Nishii, K. Hirota, *J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.*, **15**, 927 (1977).
34. H. Ringsdorf, D. Day, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **16**, 205 (1978).
35. C. Bubeck, B. Tieke and G. Wegner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **86**, 499 (1982).
36. L. Mclean, *Thin Solid Films*, **99**, 127 (1983).
37. H. Ringsdorf, et al, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A15**(5) 1015 (1981).